

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **11-226412**(43)Date of publication of application : **24.08.1999**

(51)Int.Cl.

B01J 27/199**B01J 37/08****C07B 61/00****C07C 57/055**(21)Application number : **10-034984**(71)Applicant : **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(22)Date of filing : **17.02.1998**(72)Inventor : **NAITO HIROYUKI
NAGATA YUICHIRO
OKITA MOTOMU****(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID AND PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new catalyst capable of producing methacrylic acid in a high yield by vapor phase catalytic oxidation of methacrolein.

SOLUTION: An oxide contg. at least phosphorus, molybdenum and vanadium as constituents is heat-treated at temperatures of 200-450° C in the presence of an inert gas contg. 0.01-30 vol.% at least one org. compd. selected from the group consisting of methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, butyl alcohol, acetone, methacrolein and isobutylaldehyde to produce the objective catalyst for production of methacrylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-226412

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)IntCl.⁶
B 0 1 J 27/199
37/08
C 0 7 B 61/00
C 0 7 C 57/055

識別記号

3 0 0

F I
B 0 1 J 27/199
37/08
C 0 7 B 61/00
C 0 7 C 57/055

Z

3 0 0

B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-34984

(22)出願日 平成10年(1998) 2月17日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 内藤 啓幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 永田 祐一郎

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 大北 求

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54)【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒の製造方法およびメタクリル酸の製造方法

(57)【要約】

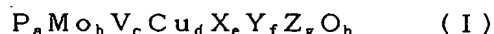
【課題】 本発明は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造しうる新規な触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくともリン、モリブデンおよびバナジウムを成分として含む酸化物を、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メタクロレインおよびイソブチルアルデヒドからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機化合物を0.01~30容量%含有する不活性ガスの存在下、200~450℃の温度で熱処理することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリン、モリブデンおよびバナジウムを成分として含む酸化物を、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メタクロレインおよびイソブチルアルデヒドからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機化合物を0.01~30容量%含有する不活性ガスの存在下、200~450℃の温度で熱処理することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

【請求項2】 前記酸化物が、下記一般式(I)で表される酸化物である請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。



(式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

【請求項3】 請求項1または2の製造方法により製造されたメタクリル酸製造用触媒。

【請求項4】 請求項3記載の触媒を用いてメタクロレインを分子状酸素で気相接触酸化することを特徴とするメタクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する際に使用する触媒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法や、その製造をする際に用いられる触媒については数多くの提案がなされている。

【0003】これらの中でも触媒を熱処理することにより活性の向上を図る方法として、例えば特開昭57-165040号公報、特開昭59-66349号公報、特開昭59-69148号公報および特開平4-63139号公報等の報告がある。

【0004】特開昭57-165040号公報には、酸

素濃度5容量%未満の不活性ガス中400~550℃の温度で熱処理を行う方法が開示されているが、このような高温は触媒活性に有効な活性構造の分解領域にあるため、十分な反応成績を有する触媒を得ることが難しい。特開昭59-66349号公報には、非酸化性ガス中150~400℃の温度、また、特開平4-63139号公報には不活性ガス中400~500℃で熱処理を行う方法が開示されているが、非酸化性ガス中および不活性ガス中では反応に有効な活性点濃度を制御することができず、触媒製造の再現性に欠ける。また、特開昭59-69148号公報には、含酸素有機化合物の雰囲気下250~400℃で熱処理を行う方法が開示されているが、雰囲気中に酸素が存在する上、熱処理の段階で有機化合物の燃焼による触媒の部分的焼結を生じるため、触媒活性化処理としての熱処理が煩雑であったり、触媒製造の再現性に欠ける等の欠点がある。

【0005】このように、従来の方法で得られる触媒は、触媒活性、選択性などの点で工業触媒としてまだ不十分であり、さらに改良が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造しうる新規な触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

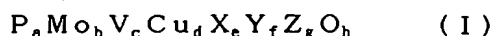
【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともリン、モリブデンおよびバナジウムを成分として含む酸化物を、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メタクロレインおよびイソブチルアルデヒドからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機化合物を0.01~30容量%含有する不活性ガスの存在下、200~450℃の温度で熱処理することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の製造方法に関する。

【0008】前記の少なくともリン、モリブデンおよびバナジウムを成分として含む酸化物(以下、触媒前駆体ともいう。)を、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メタクロレインおよびイソブチルアルデヒドからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機化合物(以下、熱処理用有機化合物ともいう。)を含有する不活性ガス存在下で熱処理することにより触媒性能が向上するメカニズムについては現段階では明らかではないが、本発明者は、メタクロレインの気相接触酸化に、より有利な触媒活性構造が形成されるためと推定している。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、触媒前駆体は、従来からメタクロレイン酸化によるメタクリル酸の製造に用いられている触媒と同一組成のものを含み、それ自体触媒活性を有していてもよい。

【0010】この触媒前駆体としては、特に下記一般式(I)



(式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)で表される酸化物が好ましい。

【0011】このような触媒前駆体の調製は、従来の触媒調製方法と同様に、前記触媒前駆体の組成成分を含む混合溶液または水性スラリーを調製し、これを乾燥することによって前記触媒前駆体を得ることができる。

【0012】前記触媒前駆体の組成成分を含む混合溶液または水性スラリーを調製する方法としては特殊な方法に制限はなく、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来から良く知られている蒸発乾固法、沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。

【0013】前記触媒前駆体成分の原料としては各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩などを組み合わせて使用することができる。例えば、モリブデン原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等を使用することができる。また、バナジウム原料としてはメタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム等を使用することができる。

【0014】触媒前駆体成分を含む混合溶液または水性スラリーの乾燥方法としては、種々の方法を用いることが可能であり、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等が挙げられる。これらの方法で乾燥を行う場合、使用する乾燥機の機種や乾燥温度等には特に制限はなく、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒前駆体の乾燥粉体を得ることができる。

【0015】この触媒前駆体は、粉体状のまま次の処理を行ってもよいが、通常は成型してから次の処理を行うのが好ましく、公知の種々の方法、例えば、乾式成型法としては打錠成型、プレス成型などの圧縮成型法、湿式成型法としては押出成型、造粒成型、担持成型などを適用して、円柱状、リング状、球状等所望の形状に成型することができる。なお、成型に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク、セルロース等を添

加しても差し支えない。

【0016】この触媒前駆体は、次に熱処理用有機化合物を含む不活性ガスによる処理に先立ち、空気流通下や窒素流通下で300~500℃程度で熱処理を行ってもよい。このような処理をおこなった触媒前駆体は、メタクリル酸製造用触媒として活性を有するものであるが、次の熱処理用有機化合物を含む不活性ガスによる処理を行うことによりさらに活性が向上し、本発明の触媒となる。

【0017】本発明では、このようにして得られた触媒前駆体を、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メタクロレインおよびイソブチルアルデヒドからなる群より選ばれた少なくとも1種の有機化合物(熱処理用有機化合物)を含有する不活性ガスで処理する。

【0018】不活性ガス中の熱処理用有機化合物の含有量は、0.01容量%未満では効果が必ずしも十分ではなく、また30容量%を超すとメタクリル酸の選択率が低下が見られるので、0.01~30容量%であり、特に0.05~20容量%が好ましい。

【0019】また、処理を200℃未満で行った場合、触媒が十分に活性化されないことがあり、また450℃を超えると触媒活性構造の崩壊を生じることがあるので、処理温度は200~450℃が適当であり、特に250~430℃の温度が好ましい。

【0020】本発明で用いる不活性ガスは、熱処理用有機化合物を希釈するために用いられるものであって、触媒活性を低下させないようなものであれば使用することが可能である。例えば窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等であり、安価である点で工業的には窒素および炭酸ガスが好ましい。

【0021】本発明において、熱処理用有機化合物を含有する不活性ガスで処理する方法としては、触媒前駆体を適当な容器、例えば反応管に充填して、この反応管に熱処理用有機化合物を含有する不活性ガスを流通させることにより、触媒前駆体と接触させて処理するのが効果的である。処理時間は少なくとも0.5時間以上、好ましくは1~40時間が適当である。

【0022】このようにして得られた触媒は、そのまま使用してもよいが、さらに空気中で熱処理してもよい。

【0023】本発明において、メタクリル酸を製造するには、メタクロレインと分子状酸素を含む原料ガスを、上述のように調製された触媒に接触させることで行う。原料ガス中のメタクロレインの濃度は広い範囲で変えることができるが、1~20容量%が適当であり、特に3~10容量%が好ましい。原料ガス中には、水、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよく、これらの不純物はメタクリル酸を製造する反応に実質的な影響を与えない。

【0024】分子状酸素源としては空気を用いるのが経

済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いることができる。原料ガス中の分子状酸素濃度はメタクロレイン1モルに対し、0.3~4モル、特に0.4~3.0モルが好ましい。原料ガスは窒素、水蒸気、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈してもよい。

【0025】反応圧力は常圧から数気圧までがよい。反応温度は230~450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250~400℃が好ましい。

【0026】

【実施例】以下に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。ここで、「部」は重量部を意味する。分析はガスクロマトグラフィーにより行った。また、触媒の組成は触媒成分の原料仕込み量から求めた。なお、実施例および比較例中のメタクロレインの反応率、生成されるメタクリル酸の選択率は以下のように定義される。

【0027】

メタクロレインの反応率(%) = $(B/A) \times 100$

メタクリル酸の選択率(%) = $(C/B) \times 100$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

【0028】【実施例1】三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム3.2部、85%リン酸8.7部を純水800部と混合した。これを還流下で3時間加熱攪拌した後、これに硝酸銅1.4部を加え、再び還流下で2時間加熱攪拌した。得られたスラリーを60℃まで冷却し、重炭酸セシウム12.3部を純水30部に溶解した溶液を加え15分間攪拌した。次いで硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解した溶液を加え、更に15分間攪拌した。

【0029】得られた触媒成分を含有するスラリーを乾燥機入口温度320℃の条件で並向流式(混合流式)噴霧乾燥機を用いて乾燥した。得られた触媒乾燥粉体100部に対してグラファイト3部を添加混合し、打錠成型機により外径6mm、内径3mm、長さ6mmのリング状に成型した。

【0030】この打錠成型品をエチルアルコール0.5容量%および窒素99.5容量%からなるガス流通下で400℃にて5時間熱処理して触媒を得た。得られた触媒の酸素以外の元素の組成(以下同じ)は、

$P_{1.3}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Cs_{1.1}$

であった。

【0031】この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素55%(容量%)の混合ガスを反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じた。生成物を捕集して分析したところ、メタクロレインの反応率は84.4%、メタクリル酸の選択率は85.1%、メタクリル酸の単流収率は71.8%であった。この結果を他の実施例および比較例と共に表1に示す。

【0032】【比較例1】実施例1において、打錠成型後、エチルアルコールを含有しない窒素流通下で400℃にて5時間熱処理したものを触媒として用いた点以外は実施例1と同様に反応を行い、表1に示す結果を得た。

【0033】【比較例2】実施例1において、打錠成型後、エチルアルコール0.5%、酸素10%および窒素89.5%からなるガス流通下で400℃にて5時間熱処理したものを触媒として用いた点以外は実施例1と同様に反応し、表1に示す結果を得た。

【0034】【実施例2】パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部、および硝酸セシウム9.2部を純水300部に溶解した。これに85%リン酸7.6部を純水10部に溶解した溶液および60%硝酸溶液2.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、攪拌しながら95℃に昇温した。次いで硝酸銅1.7部、硝酸第二鉄5.7部、硝酸亜鉛1.4部および硝酸バリウム1.9部を純水80部に溶解した溶液を加えた。更にこの混合液を100℃で15分間攪拌した。

【0035】得られた触媒成分を含有するスラリーをドラム乾燥機で乾燥し、得られた触媒乾燥粉体100部に対してグラファイト2部を添加混合し、打錠成型機により外径4mm、長さ5mmの円柱状に成型した。

【0036】この打錠成型品をメタクロレイン0.08容量%および窒素99.92容量%からなるガス流通下で390℃にて3時間熱処理して触媒を得た。得られた触媒の組成は、

$P_{1.4}Mo_{12}V_{0.5}Fe_{0.3}Cu_{0.15}As_{0.2}Cs_{1}Ba_{0.15}Zn_{0.1}$

であった。

【0037】この触媒を用いて、実施例1と同じ条件で反応を行い、表1に示す結果を得た。

【0038】【比較例3】実施例2において、打錠成型後、メタクロレインを含有しない窒素流通下で390℃にて5時間熱処理したものを触媒として用いた点以外は実施例2と同様に反応を行い、表1に示す結果を得た。

【0039】【実施例3】三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム2.7部および85%リン酸6.7部を純水800部と混合した。これを還流下で3時間加熱攪拌した後、硝酸銅1.4部を純水20部に溶解した溶液、二酸化ゲルマニウム1.2部、ほう酸0.7部および硝酸ビスマス5.6部に60%硝酸5.7部および純水40部を加えて得られる硝酸ビスマスの均一溶液を加え、再び還流下で2時間攪拌した。得られた触媒成分を含む混合溶液を50℃に冷却し、50%水酸化セシウム溶液22.5部を加えて15分間攪拌した。次に硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解して加え、さらに15分間攪拌した。

【0040】得られた触媒成分を含有するスラリーを乾

燥機熱風吹き込み温度350℃の条件でスラードライ乾燥機を用いて乾燥し、得られた触媒乾燥粉体100部に対してヒドロキシプロピルセルロース1部およびエチルアルコール20部を添加混合し、湿式造粒機により平均直径4mmの球状に成型した。

【0041】この造粒成型品をイソブチルアルコールを3容量%および窒素97容量%からなるガス流通下で380℃にて3時間熱処理した後、さらに空気中で380℃にて3時間熱処理して触媒を得た。得られた触媒の組成は、

$P_{1.4}Mo_{1.2}V_{0.5}Ge_{0.2}Cu_{0.1}Bi_{0.2}Cs_{1.3}B_{0.2}$ であった。この触媒を用いて、実施例1と同じ条件で反応を行い、表1に示す結果を得た。

【0042】〔比較例4〕実施例3において、造粒成型後、イソブチルアルコールを含有しない窒素流通下で380℃にて3時間熱処理した後、さらに空気中で380℃にて3時間熱処理したものを触媒として用いた点以外は実施例3と同様に反応を行い、表1に示す結果を得た。

【0043】

【表1】

表1

	組成	熱処理雰囲気		熱処理温度(℃)	メタクロレイン反応率(%)	メタクリル酸生成率(%)	メタクリル酸原料利用率(%)
		有機化合物	希釈ガス				
実施例1	$P_{1.4}Mo_{1.2}V_{0.5}Ge_{0.2}Cu_{0.1}Cs_{1.3}$	エチルアルコール(0.5)	窒素(99.5)	400	84.4	85.1	71.8
比較例1	同上	なし	窒素(100)	400	83.4	84.9	70.8
比較例2	同上	エチルアルコール(0.5)	酸素(10)、窒素(89.5)	400	81.2	84.3	68.5
実施例2	$P_{1.4}Mo_{1.2}V_{0.5}Fe_{0.3}Cu_{0.1}As_{0.2}Cs_{1.3}Ba_{0.15}Zn_{0.1}$	メタクロレイン(0.08)	窒素(99.92)	390	85.3	86.5	73.8
比較例3	同上	なし	窒素(100)	390	84.0	86.1	72.3
実施例3	$P_{1.4}Mo_{1.2}V_{0.5}Ge_{0.2}Cu_{0.1}Bi_{0.2}Cs_{1.3}B_{0.2}$	イソブチルアルコール(3)	窒素(97)	380	88.9	87.0	77.3
比較例4	同上	なし	窒素(100)	380	87.8	86.7	76.1

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造しうる新規な触媒の製造方法を提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.